

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-278656

(P2001-278656A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 4 B 35/00  
38/00  
C 2 2 C 1/08  
// B 0 1 J 23/75  
23/755

識別記号  
3 0 3

F I  
C 0 4 B 38/00  
C 2 2 C 1/08  
C 0 4 B 35/00  
B 0 1 J 23/74

3 0 3 Z 4 G 0 1 9  
F 4 G 0 3 0  
Z 4 G 0 6 9  
3 1 1 M  
3 2 1 M

マークト<sup>®</sup> (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-94107(P2000-94107)

(22)出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71)出願人 000003078  
株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 末永誠一  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸康広  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100064285  
弁理士 佐藤一雄 (外3名)

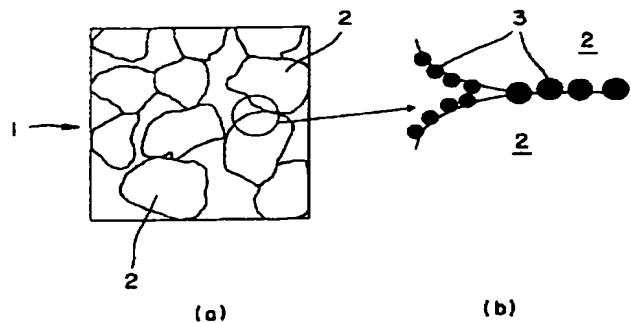
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属酸化物焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属酸化物粒子上における金属粒子の分散性および界面密着性に優れ、かつ、金属粒子の組成を制御しやすい、高機能な金属酸化物焼結体を提供することを課題とする。

【解決手段】 還元性金属酸化物および難還元性金属酸化物の固溶相から実質的になる金属酸化物粒子と、該金属酸化物粒子の表面および該金属酸化物同士の界面に存在する金属粒子とを含んでなり、前記金属粒子が水素還元により前記金属酸化物粒子から析出されたものである金属酸化物焼結体により、上記課題を解決する。。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】還元性金属酸化物および難還元性金属酸化物の固溶相から実質的になる金属酸化物粒子と、該金属酸化物粒子の表面および該金属酸化物同士の界面に存在する金属粒子とを含んでなり、

前記金属粒子が水素還元により前記金属酸化物粒子から析出されたものであることを特徴とする、金属酸化物焼結体。

【請求項2】前記金属酸化物粒子の表面における前記難還元性酸化物の濃度が、前記金属酸化物粒子の内部における前記難還元性酸化物濃度よりも高い、請求項1に記載の金属酸化物焼結体。

【請求項3】前記金属粒子が二種類以上の金属元素からなる合金である、請求項1または2に記載の金属酸化物焼結体。

【請求項4】開気孔率が30体積%以上の焼結体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属酸化物焼結体。

【請求項5】還元性金属酸化物の粉末と、難還元性金属酸化物の粉末とを混合し、所定温度に加熱して固溶反応させた後に、水素還元により金属粒子を酸化物表面および酸化物同士の界面に析出させることを特徴とする、金属酸化物焼結体の製造方法。

【請求項6】前記還元性金属酸化物粉末の平均粒径が前記難還元性金属酸化物粉末の平均粒径以上である、請求項5に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属と金属酸化物との複合体からなる焼結体（以下、金属酸化物焼結体という）に関するものであり、例えば、ガス改質、ガス合成、焼結等に使われる、触媒／触媒担体として用いられるものである。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、二酸化炭素のエミッションが少なく、環境負荷の少ない発電技術として近年大きく注目されている。燃料電池では燃料として水素が使用されるが、この水素を生成する方法の一つとして、炭化水素ガスと水蒸気を触媒上で反応させる、炭化水素ガスの水蒸気改質法が挙げられる。

【0003】この水蒸気改質法では、主活性物質としてのNi、Co等の微粒子触媒を、アルミナ、マグネシア、シリカ等からなる、酸化物セラミックス担体上に担持させてなる触媒系を用いるのが一般的である。この触媒系（すなわち触媒および担体）には、低温での活性度、長寿命、高熱伝導性等の様々な特性が要求される。このような特性を支配する上で重要な要素として、担体上における触媒粒子の分散状態および密着性等の状態が挙げられる。

## 【0004】ところで、従来における触媒系の合成法の

2

代表例として、共沈法が挙げられる。この方法は、触媒担体の上に触媒元素を含有する微粒子を沈降させた後に、前記微粒子を還元し、触媒担体上に金属微粒子からなる触媒粒子が分散した触媒系を得るというものである。しかしながら、この方法では、触媒金属の粒径は細かくすることができても、分散状態や触媒金属の組成を制御するのが困難であった。また、担体の外部から触媒粒子を沈着する構成であるため、沈降した微粒子と担体との界面強度が弱く、密着性に乏しいという問題があつた。このため、熱伝導、活性度等の点で、十分な性能が得られておらず、例えば燃料電池の分野においては、燃料ガスである水素を生成する水蒸気改質器のサイズを小型化できない等の問題がある。

【0005】また、共沈法等の湿式プロセスは、上述したようにプロセスが複雑なため、製造コストが高くなるという問題もある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、金属酸化物粒子上における金属粒子の分散性および界面密着性に優れ、かつ、金属粒子の組成を制御しやすい、高機能な金属酸化物焼結体を得ることを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、還元性金属酸化物および難還元性金属酸化物の固溶相から実質的になる金属酸化物粒子と、該金属酸化物粒子の表面および該金属酸化物同士の界面に存在する金属粒子とを含んでなり、前記金属粒子が水素還元により前記金属酸化物粒子から析出されたものであることを特徴とする、金属酸化物焼結体に関するものである。

【0008】また、本発明は、還元性金属酸化物の粉末と、難還元性金属酸化物の粉末とを混合し、所定温度に加熱して固溶反応させた後に、水素還元により金属粒子を酸化物表面および酸化物同士の界面に析出させることを特徴とする、金属酸化物焼結体の製造方法に関するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の金属酸化物焼結体およびその製造方法について具体的に説明する。

## 【0010】金属酸化物焼結体

図1(a)に、本発明の金属酸化物焼結体の模式図を、図1(b)に、(a)の金属酸化物粒子の表面および界面を拡大した模式図を示す。同図に示されるように、本発明の金属酸化物焼結体1は、金属酸化物粒子2と、金属粒子3とを含んでなる。

## 【0011】(a) 金属酸化物粒子

本発明において金属酸化物粒子は、還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物との固溶相から実質的になるものである。

## 【0012】本発明において還元性金属酸化物とは、室

50

温～1500℃の水素雰囲気下もしくはプラズマ条件下で、金属へ還元され得る金属酸化物をいう。還元性金属酸化物の好ましい例としては、Cu、Co、Fe、Ni、Zn、Sn、Cd、Pd、Hg、Ag等の酸化物が挙げられる。これらのうち、ガス改質、ガス合成等のための触媒として用いる場合には、NiO、CoO、Fe酸化物が高い触媒効率が得られる点でより好ましく、さらに好ましくはNiOである。また、これらの二種以上を併用することもでき、特に触媒として用いる場合には、還元後の触媒の機能性を高められることから好ましい。二種類目以上の添加される酸化物の好ましい例としては、CuO、AgO等が挙げられる。

【0013】本発明において難還元性金属酸化物とは、室温～1500℃の水素雰囲気下で、金属へ還元されない金属酸化物をいう。難還元性金属酸化物の好ましい例としては、Al、Mg、Si、Zr、Ti、Hf、Ce等の酸化物が挙げられる。また、これらの二種以上を併用することもできる。これらのうち、MgO、ZrO<sub>2</sub>、CeOが安定な固溶体を形成する点で好ましく、さらに好ましくはMgOである。

【0014】なお、これらの酸化物の詳細としては、例えば、日本金属学会会報（1974年、第13巻）、第277頁に記載される「金属酸化物および硫化物の水素還元について」という論文を参照することができる。

【0015】本発明の金属酸化物粒子は、上記還元性金属酸化物と上記難還元性金属酸化物粒子との固溶体である。このような固溶体としては、NiO-MgO系、CoO-MgO系、FeO-MgO系、等の酸化物同士の全率固溶体であってもよく、あるいは、ZrO<sub>2</sub>-NiO系の様に還元性金属酸化物の固溶限が、水素還元温度において1at%以上である系であってもよく、また還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物との複合酸化物の固溶体でもよく、特に限定されない。また、上記組み合わせに対して、さらに別の還元性金属酸化物を固溶させることもできる。この場合には、金属粒子を合金化することが可能になるという利点がある。

【0016】本発明の好ましい態様によれば、金属酸化物粒子の表面における難還元性金属酸化物の濃度が、金属酸化物粒子の内部における難還元性金属酸化物濃度よりも高くなっている。このような濃度勾配は、難還元性金属酸化物と還元性金属酸化物との焼結体としての成型・反応・固溶プロセスにより実現される。これにより、金属酸化物粒子と金属粒子との界面密着性がより一層向上し、金属酸化物焼結体としての諸機能をより一層向上させることができる。例えば、改質触媒として用いる場合には、触媒効率をより一層高めることができる。

【0017】本発明における金属酸化物粒子の粒径は、目的とする機能に応じて適宜決定することができ、特に限定されるものではない。例えば、改質触媒を用途とする場合には、表面積を大きく確保する点から、金属酸化物粒子の表面における金属粒子の平均粒径が1～1000nm

#### 【0018】(b) 金属粒子

本発明における金属粒子は、水素還元により前記金属酸化物粒子から析出されたものであって、金属酸化物粒子の表面および該金属酸化物同士の界面に存在する。すなわち、本発明における金属粒子は、金属酸化物粒子を水素ガス還元して、酸化物粒子表面近傍に存在する還元性金属酸化物中の金属成分を、酸化物粒子表面に析出させることにより得られたものである。このようにして得られた金属粒子は、共沈法等により外部から沈着させて得られた金属粒子と比べて、金属酸化物粒子に密接かつ安定に担持される、すなわち化学構造的に界面における整合性が良好であるものと考えられる。このため、金属酸化物粒子と金属粒子との界面密着性が向上し、金属酸化物焼結体としての諸機能を向上させる。例えば、改質触媒として用いる場合においては、触媒効率を高めることができる。

【0019】このように金属粒子は、還元性金属酸化物が還元されて得られるものであるから、その組成も還元性金属酸化物に依存する。したがって、金属粒子を構成する金属の好ましい例としては、上述の還元性金属酸化物に準じて、Cu、Co、Fe、Ni、Zn、Sn、Cd、Pd、Hg、Ag等が挙げられる。これらのうち、ガス改質、ガス合成等のための触媒として用いる場合には、Ni、Co、Feが高い触媒効率が得られる点でより好ましく、さらに好ましくはNiである。

【0020】また、本発明の金属粒子は、上記金属のうち二種類以上からなる合金であってもよい。特に、本発明の金属粒子は、金属酸化物粒子の外部から沈着する共沈法とは異なり、焼結体としてバルク全体での固溶・拡散を起こさせて、金属酸化物粒子から析出させることにより得られるものである。このため、固溶体の濃度制御を還元性金属酸化物の組成を制御することにより容易に行えるとともに、微細な金属粒子を高密度に表面に形成させることができる。

【0021】本発明の金属酸化物焼結体は、バルク状の焼結体である。このバルク焼結体の形態であることにより、電極板上で改質処理を行う、あるいはカーボンナノファイバー等の製造を行う等、応用的な用途において特に好ましく利用可能である。また、伝熱性に優れるという利点もある。

【0022】本発明の好ましい態様によれば、本発明の金属酸化物焼結体は、開気孔率が30体積%以上の焼結体とする。これにより、焼結体の表面積が多くなるので、特に触媒として用いる場合には、触媒機能をより効率的に発揮させることができる。

【0023】本発明における金属粒子の粒径は、目的とする機能に応じて適宜決定することができ、特に限定されるものではない。例えば、改質触媒を用途とする場合には、表面積を大きく確保する点から、金属酸化物粒子の表面における金属粒子の平均粒径が1～1000nm

であるのが好ましく、より好ましくは1~100nmである。一方、金属酸化物同士の界面における金属粒子は、図1(b)に示されるように、金属酸化物粒子の表面における金属粒子よりも平均粒径がおよそ1.2~3倍程度大きくなる。これは、還元により金属粒子を析出する本発明にあっては、酸化物粒子の界面においては、酸化物粒子表面よりも金属成分の供給量が多くなることによるものである。なお、本発明における金属粒子は還元性金属酸化物中の金属成分を析出させて得られるものであるため、共沈法とは異なり、還元条件を適宜制御することで、金属粒子の大きさを自在に制御することができるという利点もある。

#### 【0024】製造方法

上述した本発明の金属酸化物焼結体は、(a)原料粉末の調製工程、(b)固溶反応工程、および(c)水素還元工程を行うことにより製造することができる。

#### 【0025】(a)原料粉末の調製

本発明の製造方法においては、還元性金属酸化物の粉末と、難還元性金属酸化物の粉末とを混合して、原料粉末を得る。還元性金属酸化物および難還元性金属酸化物としては上述した通りである。例えば、還元性金属酸化物の粉末と、難還元性金属酸化物の粉末とをそれぞれ用途に応じて適量を秤量し、次いで、ボールミル等を用いて混合することにより行うことができる。

【0026】本発明の好ましい態様によれば、還元性金属酸化物粉末と難還元性金属酸化物粉末との混合比を、モル比で難還元性酸化物が50mol 1%以上とする。これにより、水素還元により析出する金属量が多くなりすぎることがなく、金属粒子同士の合体・粒成長を防止することができる。したがって、金属酸化物粒子上に微細な金属粒子を均一に分散させて、金属粒子の表面積を大きくすることができ、触媒の場合には触媒活性を向上させることができる。

【0027】本発明の好ましい態様によれば、還元性金属酸化物粉末の平均粒径が、難還元性酸化物粉末の平均粒径よりも大きいことが好ましい。これは、還元性酸化物粒子の方が難還元性酸化物粒子より粉碎されやすいからである。また、混合中に還元性酸化物粒子の回りを難還元性酸化物の粒子が被覆して、不純物等の混入が防げるという効果もある。

#### 【0028】(b) 固溶反応工程

本発明の製造方法においては、(a)で得られた原料粉末を、所定温度に加熱して固溶反応を行わせる。固溶反応の際の加熱温度等の諸条件は原料粉末や目的とする性質等に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。

【0029】例えば、原料粉末をプレス成型した後、酸素雰囲気中で1000°C以上の高温に加熱して焼結させる方法が好ましい。これにより、濃度のムラの少ない均一な焼結体を形成することができる。なお、この場合、プレス成型に先立って、原料粉末をPVA等のバインダ

ーを用いて造粒しておくのが望ましい。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、焼結体を形成する場合、水素還元前の時点で、多孔質体として成形することができる。これにより、焼結体の表面積が大きくなり、微細な金属粒子が高密度に被覆されたバルク体を作製することができる。多孔質化する方法としては、種々の方法を採用することができ、特に限定されない。例えば、前記(a)工程において原料粉末中に炭素粉末を混入させておき、成型し、焼結前の段階で加熱により炭素を炭酸ガスに変化させ、この炭酸ガスにより気孔を形成させることにより行うことができる。なお、多孔質体を形成するための加熱工程は、固溶反応後の原料粉末を粉碎した後でもよく、あるいは固溶反応の前または後でもよく、特に限定されない。

#### 【0031】(c) 水素還元工程

本発明の製造方法においては、(b)で得られた固溶体に水素還元を行うことにより、金属粒子を酸化物表面および酸化物同士の界面に析出させる。例えばNiO-MgOの場合にあっては、固溶体の一部が還元され、Ni相が酸化物表面に生成する。これにより、金属粒子を、酸化物表面に高密度に分散させることができ、また、担体内部から金属が拡散して析出するため、偏析が少なく分散状態が良好である。

【0032】本発明における水素還元は、焼結体を水素炉内に導入して、還元性雰囲気下で行えばよく、特に限定されるものではない。本発明における水素還元の温度および時間は、水素により酸化物の少なくとも一部が還元される温度および時間であればよく、特に限定されるものではない。例えば、NiO-MgO系の場合、500~1000°Cとするのが好ましい。温度が高すぎると還元された金属粒子の粒成長が起こりやすいだけでなく、金属粒子と酸化物の反応により金属粒子が溶融し粒成長し、触媒としての機能が低下するがあるため好ましくない。また、温度が低すぎると、熱処理に時間がかかりすぎるので、工業的に好ましくない。

【0033】このように上記の(a)~(c)工程を経て、本発明の金属酸化物焼結体が製造されるが、このような本発明の製造方法によれば、共沈法等の湿式プロセスと比べてプロセスが単純化されるので、低コストで操業することができるという利点がある。

#### 【0034】用途

本発明の金属酸化物焼結体は金属粒子および金属酸化物の相乗効果により種々の機能を発現しうるものであるため、その用途は広範囲にわたるものであり、特に限定されない。例えば、本発明の金属酸化物焼結体は、ガス改質、ガス合成、焼結等に使われる触媒系(触媒/触媒担体)として用いられるのが好ましい。これは、本発明の高密着性、高分散性等により、活性度、熱伝導等の問題が解消して、従来よりも優れた触媒機能を発揮するからである。好ましい具体例としては、水蒸気改質、炭酸ガ

ス改質等の、炭化水素ガスを改質して水素を製造するための改質触媒が挙げられる。これは、燃料電池の燃料である水素を生成する際に有効である。また、その他の用途として、カーボンナノファイバーやカーボンナノチューブを製造するための基板としても好ましく利用可能である。この場合には、金属酸化物焼結体中の金属粒子触媒を起点としてカーボンファイバーを成長させることができる。また、各種センサへとしても利用可能であると考えられる。

#### 【0035】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0036】実施例1

平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のNiO粉末と、平均粒径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ のMgO粉末とを、モル比で1:2となるように秤量した。秤量した粉末を遊星ボールミルを用いて均一に混合して、混合粉末を得た。さらに、前記混合粉末に対して、体積比で40%になるように、炭素粉末を秤量して混合した。得られた混合粉末を、PVAをバインダーとして造粒した後、金型プレスを用いて単位面積当たり約1トン/ $\text{cm}^2$ の圧力で成形して、成形体を得た。次いで、成形体を大気炉内に導入して、 $500^\circ\text{C}$ で1時間脱脂し、さらに連続して、 $1300^\circ\text{C}$ で5時間焼結させて、多孔質焼結体を得た。この際炭素粉末は焼結温度以下で炭酸ガスとなり飛散した。得られた焼結体の開気孔率は40%であった。さらに、この多孔質焼結体を水素炉に入れ、純度99.9%の水素ガスを毎分1リットル流しながら、毎分 $20^\circ\text{C}$ の速度で $800^\circ\text{C}$ まで昇温し、10分間還元を行った。その後、炉冷して、本発明の金属酸化物焼結体を得た。

【0037】得られた金属酸化物焼結体を、透過型電子顕微鏡を用いて観察したところ、NiOが固溶しているMgOの粉末表面に、平均粒径で $10\text{ nm}$ のNi粒子が析出されているのが観察された。また、Ni粒子は固溶体同士の界面にも存在しており、その部分の平均粒径はおよそ $20\text{ nm}$ 程度であった。

【0038】本発明の金属酸化物焼結体の触媒としての性能を調べるために、次のような試験を行った。まず、上記金属酸化物焼結体を反応容器内に充填して、 $800^\circ\text{C}$ まで昇温し、水素ガスで表面を清浄化した。その後、\*

\* $800^\circ\text{C}$ に保持したまま、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ の反応ガスを毎分 $10\text{ ml}$ 流し、炭酸ガス改質処理を行った。下流でのガスを質量分析系によりサンプリングしながら、残存メタン濃度を経時的に測定した。表1に、反応開始から5時間経過後における残存メタン濃度と、反応開始時から5時間経過するまでの間ににおける残存メタンの増加量を示す。前者は数値が低いほど改質処理効率が高いことを意味し、後者は数値が低いほど触媒の経時劣化が低いことを意味する。

#### 【0039】実施例2

NiO粉末の代わりにNiOとCuOの混合粉末を使用したこと以外は、実施例1とほぼ同様にして、金属酸化物焼結体を作製し、触媒としての性能を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例3

NiO粉末の代わりにCoOとCuOの混合粉末を使用したこと以外は、実施例1とほぼ同様にして、金属酸化物焼結体を作製し、触媒としての性能を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0041】比較例1

金属酸化物焼結体を従来法である共沈法により次のように作製した。まず、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ のMgO粉末と、塩化ニッケルとを水中に分散させた。この分散液に炭酸水素ナトリウム溶液を添加して、中和反応させて、MgO粒子表面にNiを析出させた。得られた複合体を濾別して乾燥した。これをさらにか焼して、水素により還元した。このようにして平均粒径 $8\text{ nm}$ のNi粒子が析出されたMgO粉末を得た。得られた金属酸化物焼結体について、実施例1と同様にして触媒の性能を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0042】比較例2

塩化ニッケルとともに塩化銅を使用したこと以外は、比較例1とほぼ同様にして、金属酸化物焼結体を作製し、触媒としての性能を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0043】比較例3

塩化ニッケルの代わりに塩化コバルトおよび塩化銅を使用したこと以外は、比較例1とほぼ同様にして、金属酸化物焼結体を作製し、触媒としての性能を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0044】

#### 【表1】

	金属粒子 (触媒)	金属酸化物粒子 (触媒担体)	反応開始から 5時間経過後 の残存メタン 濃度	反応開始から 5時間経過するま での残存メタン 濃度の増加量
実施例1	Ni	MgO-NiO	10%	2%
実施例2	Ni-Cu	MgO-NiO-CuO	8%	1%
実施例3	Co-Cu	MgO-CoO-CuO	7%	1.5%
比較例1	Ni	MgO-NiO	18%	5%
比較例2	Ni-Cu	MgO-NiO-CuO	13%	3%
比較例3	Co-Cu	MgO-CoO-CuO	10%	2%

#### 【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の金属酸化

物焼結体およびその製造方法によれば、金属酸化物粒子上における金属粒子の分散性および界面密着性に優れ、

9

かつ、金属粒子の組成を制御しやすい、高機能な金属酸化物焼結体を得ることができる。また、本発明の金属酸化物焼結体を触媒として使用すれば、極めて高い触媒効率を発揮させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の金属酸化物焼結体を示す模式\*

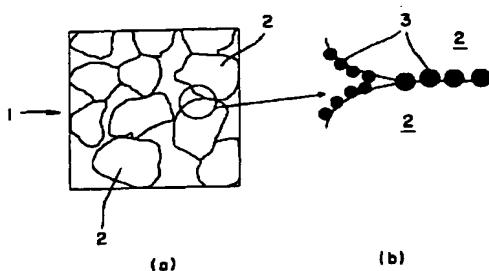
10

\*図であり、(b)は(a)の金属酸化物粒子の表面および界面を拡大した模式図である。

## 【符号の説明】

- 1 金属酸化物焼結体
- 2 金属酸化物粒子
- 3 金属粒子

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G019 FA13  
 4G030 AA07 AA28 AA29 AA31 AA60  
 GA25 GA27  
 4G069 AA02 AA08 BB04A BB04B  
 BC10B BC31B BC67B BC68B  
 CC04 CC17 DA06 EA02X  
 EA02Y EB12X EB18X FA01  
 FB33 FB44